# Über die Condensation

von

# Benzylcyanid mit Opiansäure

## sowie mit einigen Aldehyden.

Von

**Dr. Erwin Stelling.**

# Über die Condensation

von

# Benzylcyanid mit Opiansäure

## sowie mit einigen Aldehyden.

Inaugural-Dissertation,

der

**mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät**

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

**Erwin Stelling**

aus Kopenhagen.

ACAD
LUGD. BAT.
BIBL.

**Freiburg (Schweiz)**

St. Paulus-Druckerei.

1898

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0044

*Meinen teuren Eltern*

*in Liebe und Dankbarkeit*

*gewidmet.*

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz vom Juni 1897 bis zum Juli 1898 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki auch an dieser Stelle meinen ganz besondern und innigsten Dank für das mir stets erwiesene freundliche Wohlwollen, für seine liebenswürdige Anregung und das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat, auszudrücken.

Auch dem Assistenten Hrn. Dr. H. Simonis spreche ich hiermit meinen besten Dank für seine liebenswürdigen Bemühungen aus.

# EINLEITUNG.

Mehr als irgend eine andere Klasse organischer Verbindungen besitzen die Aldehyde die Neigung, sich mit den verschiedensten Körpern zu condensieren.

Der eigentlichen Condensation, der Wasserabspaltung, geht häufig eine Addition voraus; dieselbe kommt in der Art zu stande, dass die doppelte Bindung, mit welcher das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe an seinem Kohlenstoffatom haftet, zur einfachen Bindung gelöst wird, indem dieses Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom des anderen Körpers Hydroxyl bildet, während das Restradikal dieser zweiten Verbindung sich an die frei gewordene Affinität des Aldehyds bindet. Dieser Vorgang lässt sich durch zahllose Beispiele illustrieren, deren einfachstes die bekannte Aldolbildung ist. Sie verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3 - CHO + H \,.\, CH_2 - CHO \rightarrow$$
$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO \quad .$$

Der dabei entstehende $\beta$-Oxybutyraldehyd kann

nun weiter leicht die Elemente eines Moleküls Wasser abspalten, indem er in Crotonaldehyd übergeht :

$$CH_3 — CH(OH) — CH_2 — CHO =$$
$$CH_3 — CH = CH — CHO + H_2O \quad .$$

In vielen Fällen lässt sich die erste Phase der Reaktion, die additionelle Verbindung, nicht fassen, so dass es den Anschein gewinnt, als wenn der Vorgang eine direkte Wasserabspaltung zwischen dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe und zwei Wasserstoffatomen der anderen Verbindung darstellt. Dieses ist z. B. der Fall bei der Bildung von Zimmtsäure nach der Perkin'schen Reaktion :

$$C_6H_5CHO + CH_3COOH =$$
$$C_6H_5 — CH = CH — COOH + H_2O \quad .$$

Ganz besonders befähigt zur Condensation mit Aldehyden hat sich eine Reihe von Körpern erwiesen, welche die Methylengruppe an zwei, eventuell auch nur an ein negatives Radikal gebunden enthalten. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind die folgenden :

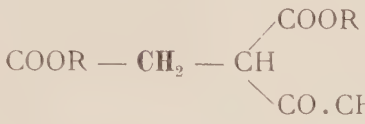
Aliphatische Nitrokörper, z. B. Nitroäthan, $CH_3 — \mathbf{CH_2} — NO_2$,

Ketone, die neben Carbonyl eine Methin-, Methylen- oder Methylgruppe enthalten, wie as-Dimethylaceton, $CH_3 — CO — \mathbf{CH} — (CH_3)_2$, Methylaceton, $CH_3 — CO — \mathbf{CH_2} — CH_3$, und Aceton, $CH_3 — CO — \mathbf{CH_2}$ . H; ferner Diketone, wie Acetylaceton, $CH_3 — CO — \mathbf{CH_2} — CO — CH_3$ ,

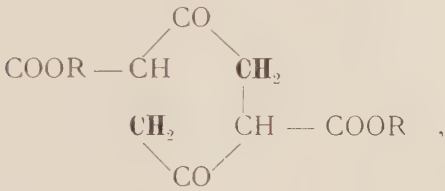
Malonsäureester, $COOR — \mathbf{CH_2} — COOR$ ,

Acetessigester, $CH_3 - CO - \mathbf{CH_2} - COOR$ ,

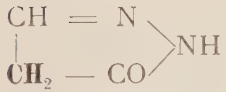
Acetbernsteinsäureester,



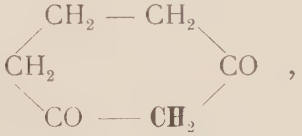
Succinylbernsteinsäureester,



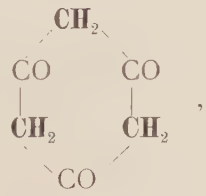
Pyrazolon,



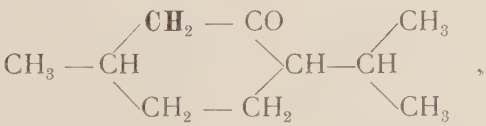
Dihydroresorcin,

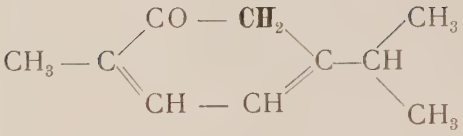


Phloroglucin (Triketohexamethylen),



Menthon,



Carvon, 

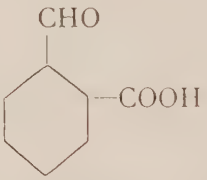
,

und ähnliche Substanzen; ferner

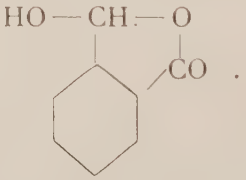
Phenylessigester, $C_6H_5 - \mathbf{CH_2} - COOR$, und Benzylcyanid, $C_6H_5 - \mathbf{CH_2} - CN$ .

Ähnlich den Aldehyden reagieren die meisten ihrer Derivate, von denen bereits eine sehr grosse Anzahl daraufhin untersucht worden ist. Unter ihnen verdienen die in Ortho-Stellung carboxylierten ein besonderes Interesse, weil sie nicht nur analog den Aldehyden selbst, sondern auch in einer tautomeren Form reagieren können.

Die Phtalaldehydsäure z. B. kann sowohl als wahre Aldehydosäure, entsprechend dem Schema



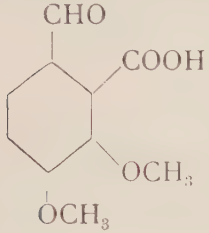

in Reaktion treten, als auch als exo-Oxyphtalid [1] im Sinne des folgenden Schemas reagieren:

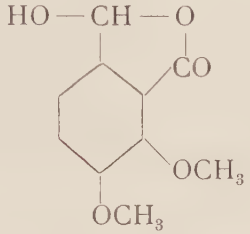


.

[1] Bezeichnung nach Baeyer, Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 962.

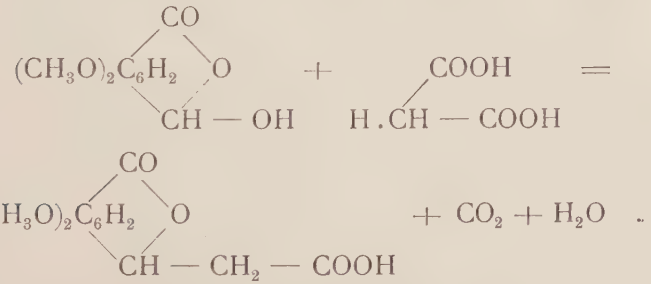
Ganz ebenso kann die Opiansäure nach folgenden beiden tautomeren Formeln :

I. 


II. 


Condensationen eingehen, deren Auftreten zuerst von Liebermann [1], ferner von Bistrzycki [2], Wegscheider [3] und andern beobachtet worden ist.

Condensationen einer o-Aldehydosäure mit Methylenverbindungen der oben genannten Art sind von Liebermann und Kleemann [4] untersucht worden und zwar zwischen der Opiansäure und der Malonsäure. Dabei hat sich ergeben, dass die Opiansäure auch hier in ihrer tautomeren Form einwirkt, indem Mekoninessigsäure nach folgender Gleichung gebildet wird :




[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2284, 2287.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 2518 ; **27,** 2632.
[3] Monatshefte für Chemie **13,** 252.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2290.

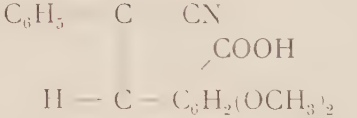
Die Reaktion erfolgte beim Kochen des Gemisches von Opiansäure und Malonsäure in eisessigsaurer Lösung unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat, also in saurer Lösung.

Es schien nun sehr wohl möglich, dass die o-Aldehydosäuren, wenn sie in neutraler oder namentlich in alkalischer Lösung Condensationsversuchen unterworfen würden, nicht wie oben nach der tautomeren Form, sondern als wahre Aldehydosäuren reagieren könnten, weil das zugesetzte Alkali sie aller Wahrscheinlichkeit nach in die normale Form überführen würde. Als alkalisches Condensationsmittel empfahl sich im Sinne dieser Überlegung etwa die Natronlauge in ihren verschiedenen Concentrationen oder das von Claisen[1] mit so ausgezeichnetem Erfolge benutzte Natriumäthylat.

Von der grossen Zahl von Verbindungen, welche in diesem Sinne zu einer Condensation mit Aldehydosäuren verwendbar schienen, kam vor allem das Benzylcyanid in Betracht, weil es, wie Victor Meyer und Frost[2] zuerst gezeigt haben, mit Aldehyden bei Gegenwart von Natriumäthylat besonders leicht reagiert. Überdies versprachen die dabei eventuell zu erhaltenden Verbindungen ein besonderes Interesse in stereochemischer Hinsicht. Wenn es z. B. gelang, die Opiansäure nach Art der Aldehyde auf Benzylcyanid wirken zu lassen, so

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 655 etc.
[2] Liebig's Annalen **250**, 157.

durfte man hoffen, das entstandene Condensationsprodukt,



in eine stereomere Form überführen zu können, vielleicht auch durch Verseifung der Nitrilgruppe zu stereomeren Dicarbonsäuren zu gelangen.

Diese Erwägungen veranlassten Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, mir die Condensation von Opiansäure und Benzylcyanid sowie die eingehende Untersuchung der erhaltenen Produkte zu übertragen.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurde die analoge Reaktion mit der Phtalaldehydsäure von Herrn stud. F. Wrotnowski untersucht.

Wie schon erwähnt, ist die Condensation von Aldehyden mit Benzylcyanid von V. Meyer und Frost untersucht worden. Die erhaltenen Condensationsprodukte besitzen zumeist die zu erwartenden Eigenschaften. Einige indessen, nämlich die Verbindungen von Benzylcyanid mit p-Nitrobenzaldehyd und Anisaldehyd, lassen höchst auffallender Weise die Fähigkeit vermissen, Brom zu addieren. Victor Meyer und Frost gaben diese Thatsache an, ohne den Ursachen derselben weiter nachzugehen. Da es durchaus wünschenswert erschien, dieses merkwürdige Verhalten der beiden Condensationsprodukte aufzuklären, wurden auch einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

### Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Benzylcyanid wurde käuflich (von Kahlbaum) bezogen.

2. Die Opiansäure wurde nach der bewährten Vorschrift von Matthiessen und Forster [1] durch Oxydation von Narcotin mittelst Braunstein und Schwefelsäure dargestellt.

3. Der Opiansäurepseudomethylester liess sich sehr bequem nach Liebermann und Kleemann [2] erhalten.

4. Die Bromopiansäure wurde nach den Angaben von Karl Tust [3] gewonnen, indem eine concentrierte, wässerige, heisse Lösung von Opiansäure mit einem reichlichen Überschusse von Brom allmählich versetzt wurde.

5. Die Nitroopiansäure lässt sich leicht und mit guter Ausbeute nach der Methode von Prinz [4] darstellen.

6. Die Normethylopiansäure war nach der

[1] Journ. of the Chem. Soc. of London. New Series **I**, 345.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2033.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 1996.
[4] Journ. f. pr. Chemie (2) **24**, 362.

Vorschrift von Wegscheider [1] durch partielle Entmethylierung der Opiansäure mit Hilfe von rauchender Salzsäure erhalten worden.

7. Die im folgenden zu Condensationen verwendeten Aldehyde wurden sämtlich käuflich erworben mit Ausnahme des Salicylaldehydäthyläthers, welcher nach der von Cebrian [2] etwas verbesserten Vorschrift von Loew [3] dargestellt worden war.

## A. Condensation von Benzylcyanid mit p- und o-substituierten Aldehyden.

### α-Phenyl-p-oxyzimmtsäurenitril,

Victor Meyer und Frost [4] haben Benzcylcyanid mit Benzaldehyd, den 3 isomeren Nitrobenzaldehyden und Anisaldehyd condensiert. Von den erhaltenen Produkten besitzen, wie oben erwähnt, die aus dem

[1] Monatshefte f. Chem. **3,** 790.
[2] F. Cebrian, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1898.
[3] Monatshefte f. Chem. **12,** 396.
[4] Liebig's Ann. d. Chem. **250,** 157.

p-Nitrobenzaldehyd und dem Anisaldehyd dargestellten auffallenderweise keine Additionsfähigkeit für Brom, während die Derivate der drei andern Aldehyde Brom glatt addieren. Demnach schien der Substituent in der Parastellung zur Aldehydgruppe die Ursache dafür zu sein, dass die betreffenden Verbindungen kein Brom addierten. Allerdings lässt sich nicht gut verstehen, in welcher Art der Para-Substituent die Bromaddition verhindert. Um aber sicher zu sein, dass diese Verhinderung thatsächlich durch eine Substitution in der Para-Stellung zur Aldehydgruppe verursacht wird, wurden einige andere parasubstituierte Aldehyde mit Benzylcyanid condensiert und die erhaltenen Produkte auf ihre Fähigkeit, Brom zu addieren, geprüft, zunächst der p-Oxybenzaldehyd :

Eine Lösung von 3 g p-Oxybenzaldehyd (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 1 g Natrium (2 Atome) in 25 ccm absolutem Alkohol und mit 3 g Benzylcyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch färbt sich allmählich tief kirschrot. Nach ungefähr 12 Stunden fügt man etwa 100 ccm Wasser hinzu, säuert mit Salzsäure an, filtriert das in quantitativer Ausbeute ausgeschiedene weisse Condensationsprodukt ab und krystallisiert es aus heissem, verdünnten Alkohol um. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich lange, farblose Nadeln ab. Sie sind in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol in der Wärme leicht löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn ; sie schmelzen bei 192°.

Die Analyse der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

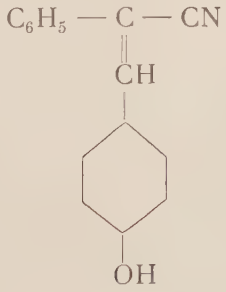
0,1856 g Substanz gaben
0,5545 g Kohlendioxyd und
0,0904 g Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$: |
|---|---|
| C 81,47 % | 81,45 % |
| H 5,39 % | 4,98 %. |

Die Verbindung besitzt also die erwartete Zusammensetzung und ist aus je einem Molekül Benzylcyanid und einem Molekül p-Oxybenzaldehyd durch Austritt der Elemente eines Moleküls Wasser entstanden:

$$C_8H_7N + C_7H_6O_2 = C_{15}H_{11}NO + H_2O.$$

In Analogie mit den andern Condensationsprodukten von Aldehyden und Benzylcyanid kommt ihr die Constitutionsformel

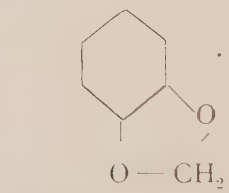



zu, wonach sie als α-Phenyl-p-oxyzimmtsäurenitril zu bezeichnen ist.

Trotzdem der Körper eine doppelte Bindung besitzt, ist er unter den üblichen Bedingungen nicht im stande, Brom zu addieren. Versetzt man eine Lösung der Substanz in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit Brom und lässt das Gemisch im zerstreuten Tageslicht stehen, so wird selbst im Verlaufe einiger Wochen die Lösung nicht entfärbt. Auch ist keine Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten.

Bemerkenswert ist, dass die vorliegende Verbindung in feuchtem Zustande an der Luft allmählich gerötet wird.

**α-Phenylpiperonylsäurenitril,**



Ganz ebenso wie der p-Oxybenzaldehyd lässt sich auch der Methylenäther des Protocatechualdehyds, das Piperonal, mit Hilfe von Natriumäthylat mit Benzylcyanid condensieren. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendigt; das neu gebildete Produkt hat sich aus der alkoholischen Lösung in feine Nadeln ausgeschieden, welche ungefähr die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das oben beschriebene Nitril zeigen,

d. h. sie sind in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn löslich. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 122°. Die Ausbeute erreichte die theoretisch mögliche.

Die Substanz wurde zur Analyse aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

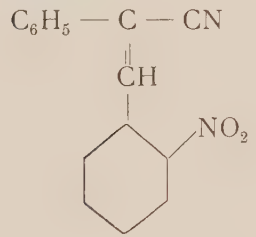
0,1904 g Substanz gaben
0,5384 g Kohlendioxyd und
0,0770 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{17}H_{11}NO_2$ : |
|---|---|
| C 77,10 % | 77,11 % |
| H 4,62 % | 4,42 %. |

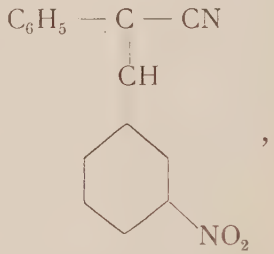
Der Zusammensetzung und der Bildungsweise nach ist die analysierte Substanz als α-Phenylpiperonylsäurenitril zu bezeichnen. Auch sie addiert weder in Chloroform noch in Schwefelkohlenstoff-Lösung Brom.

Beiden Condensationsprodukten fehlt also das Additionsvermögen für Brom in der gleichen Weise wie den Verbindungen aus den beiden von Victor Meyer und Frost schon untersuchten para-substituierten Aldehyden, dem p-Nitrobenzaldehyd und Anisaldehyd. — Man könnte geneigt sein, die Unfähigkeit dieser Verbindung zur Bromaddition auf einen Widerstand zurückzuführen, den die drei negativen Reste, welche an die beiden ungesättigten Kohlen-

stoffatome schon gebunden sind, gegen die Aufnahme von noch zwei weiteren negativen Radikalen ausüben. Allein diese Erklärungsart erweist sich als unhaltbar gegenüber der Thatsache, dass die Condensationsprodukte aus o- oder m-Nitrobenzaldehyd und Benzylcyanid:



bezw.



Brom addieren können, trotzdem auch in ihnen drei negative Radikale an den doppelt gebunden Kohlenstoffatomen haften.

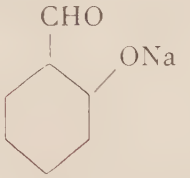
Wenn der vorhandene Para-Substituent die einzige Ursache dieser auffallenden Anomalie war, so durfte man erwarten, dass jeder ortho-substituierte Aldehyd ein Condensationsprodukt liefern würde, das, gleich der Verbindung aus o-Nitrobenzaldehyd und Benzylcyanid, Brom zu addieren im stande wäre. Um auch hiefür einen experimentellen Beweis zu liefern, wurde die Condensation des Salicylaldehyds mit Benzylcyanid unternommen.

**Versuch einer Condensation von Salicylaldehyd mit Benzylcyanid.**

Die unter den gleichen Bedingungen wie beim p-Oxybenzaldehyd versuchte Condensation von Sali-

cylaldehyd und Benzylcyanid führte nicht zu dem erwarteten ungesättigten Nitril.

Zwar schied sich bei Zusatz der Natriumäthylatlösung sofort ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, das sich jedoch als das kürzlich von H. Cajar[1] beschriebene normale Natriumsalz des Salicylaldehyds,




erwies, was sich sowohl aus seinem Verhalten gegen Salzsäure (Abscheidung von Salicylaldehyd) wie auch aus seiner Analyse ergab :

0,3159 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1582 g Natriumsulfat.

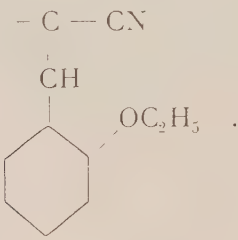
| Gefunden : | Berechnet für $C_7H_5O_2Na$ : |
|---|---|
| Na 16,18 % | 15,97 %. |

Offenbar war die Schwerlöslichkeit dieses Salzes[2] in Äthylalkohol die Ursache, dass der Salicylaldehyd nicht in Reaktion getreten war. Dann war aber zu hoffen, dass ein Alkyläther des Salicylaldehyds sich der Reaktion nicht entziehen, sondern einen Brom addierenden Körper liefern würde.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2804.

[2] Anmerkung. Da es möglich erschien, dass der Salicylaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung unter dem Einfluss von Natronlauge sich mit Benzylcyanid condensieren könnte, wurden Versuche dieser Art unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Zwar schied sich nun kein Natriumsalz aus, die gewünschte Reaktion trat aber dennoch nicht ein.

**α-Phenyl-o-äthoxyzimmtsäurenitril,**



Die eben ausgesprochene Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Salicylaldehydäthyläther, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, condensiert sich mit Benzylcyanid durch Vermittlung von Natriumäthylat unter den beim p-Oxybenzaldehyd bereits angegebenen Bedingungen so schnell, dass die Reaktion schon nach einigen Minuten beendet ist. Dabei scheidet sich das neu entstandene Nitril in schönen Nadeln in quantitativer Ausbeute aus.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man schneeweisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 82° liegt, und die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn löslich sind.

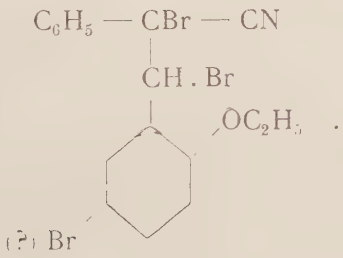
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen, welche auf das erwartete α-Phenyl-o-äthoxyzimmtsäurenitril stimmen :

0,1987 g Substanz gaben
0,5966 g Kohlendioxyd und
0,1081 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$ : |
|---|---|
| C 81,88 % | 81,93 % |
| H 6,04 % | 6,02 %. |

Löst man dieses Nitril in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und fügt die äquimolekulare Menge Brom hinzu, so wird dasselbe mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Allein die von Anfang an auftretende Bromwasserstoff-Entwicklung lässt sofort erkennen, dass das Brom hier entweder nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich addiert wird, sondern dass es auch substituierend einwirkt. Dies bestätigt auch die nähere Untersuchung des gebildeten Bromderivates. Lässt man nämlich das Lösungsmittel über Paraffin [1] und Natronkalk im Vakuum verdunsten und krystallisiert den Rückstand um, so erhält man ein nicht einheitliches Produkt, dessen Bromgehalt den des zu erwartenden Dibromids nicht erreicht.

**Tribrom-α-phenyl-o-äthoxyhydrozimmtsäurenitril,**



Ein einheitliches Bromprodukt lässt sich aus

[1] C. Liebermann Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294.

dem obigen α-Phenyl-o-äthoxyzimmtsäurenitril (1 g = 1 Mol.) durch einen Überschuss von Brom (1,9 g = 6 Atome) in Schwefelkohlenstofflösung erhalten, wenn man letzteres bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang einwirken, dann das Lösungsmittel samt dem Überschuss von Brom im Vakuumexsiccator über Paraffin und Natronkalk verdunsten lässt und die so erhaltenen, anscheinend monoklinen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wird die Substanz in kleinen, wohl ausgebildeten Blättchen ausgeschieden, die, nach dem Trocknen bei 90° durch die Analyse als Tribromprodukt erkannt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 142°.

Analyse:

0,2187 g Substanz gaben (nach Carius)
0,2536 g Silberbromid.

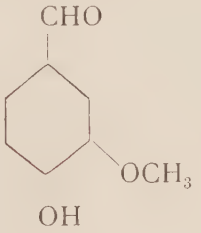
| Gefunden: | Berechnet für $C_{12}H_{14}Br_3NO$: |
|---|---|
| Br 49,33 % | 49,18 %. |

Der Körper ist löslich in kaltem Äther und Chloroform, wenig löslich in kaltem Toluol und selbst in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Von heissem Eisessig wird er leicht aufgenommen und beim Erkalten fast vollständig wieder ausgeschieden.

Sehr wahrscheinlich ist die vorliegende Verbindung dadurch entstanden, dass sich zwei Bromatome an die doppelte Bindung addierten, während das dritte in den Kern des Salicylaldehydäthers sub-

stituierend eingetreten ist und zwar vermutlich in die Para-Stellung zum Äthoxyl.

Erwähnt sei, dass auch die Condensation des Vanillins,

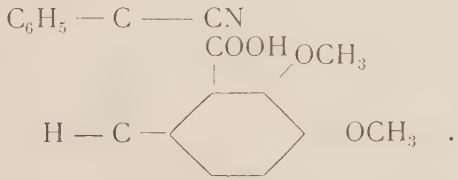



,

mit Benzylcyanid versucht wurde. Sonderbarerweise blieb der Versuch jedoch ohne Erfolg, indem das Vanillin stets unverändert zurück erhalten wurde.

## B. Condensation von Benzylcyanid mit Opiansäure und mit Derivaten derselben.

### as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, α-Form,




.

21 g fein gepulverte, trockene Opiansäure (1 Mol.) werden in einem Liter-Kolben mit 75 ccm absolutem

Alkohol übergossen und mit einer Lösung von 4,6 g Natrium (2 Atome) in 100 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Unter sorgfältigem Abkühlen unter dem Strahle der Wasserleitung und kräftigem Umschütteln fügt man nun 11,7 g Benzylcyanid (1 Mol.) langsam hinzu. Die Reaktion, bei welcher eine nicht unerhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, ist schon nach Verlauf weniger Minuten fast vollendet. Zu ihrer vollständigen Beendigung lässt man das Gemisch noch etwa 12 Stunden an einem kühlen, dunklen [1] Orte stehen, wobei sich das Natriumsalz des gebildeten Condensationsproduktes teilweise ausscheidet. Ohne dieses Salz abzufiltrieren, fügt man nun ungefähr 400 ccm Wasser hinzu, wodurch das Salz in Lösung geht, und säuert diese mit stark verdünnter Salzsäure schwach an, wobei man wieder durch sorgfältige Kühlung mit Wasser jede Erwärmung verhindert. So erhält man einen anfangs milchig ausgeschiedenen Niederschlag, der sich aber sehr bald zu kompakten Klumpen zusammenballt und sich recht gut filtrieren lässt; er wird auf porösem Porzellan getrocknet. Die Ausbeute an diesem Condensationsprodukte ist gleich der theoretisch möglichen.

Es wird am besten aus heissem Toluol umkrystallisiert, wobei es in prächtigen, langen, verfilzten Nadeln erhalten wird, die bald den ganzen Kolbeninhalt als dicker Brei erfüllen. Sie sind löslich in

[1] Die Substanz wird nämlich bei längerem Stehen im zerstreuten Tageslicht wie auch durch Einwirkung von Wärme in einer später zu beschreibenden Weise verändert.

kaltem Alkohol, löslich auch in Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton sowie in Schwefelkohlenstoff. Benzol und Toluol lösen die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte nur äusserst wenig. In Ligroïn ist sie unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Übergiesst man die Substanz mit concentrierter Schwefelsäure und erwärmt schwach, so geht jene mit gelber Farbe, die einen Stich ins Grünliche zeigt, in Lösung; bei Wasserzusatz fällt sie unverändert wieder aus. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung stärker, so geht die Farbe über braun in ein prachtvolles Kirschrot über.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 105-110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analysen [1]:

I. 0,1809 g Substanz gaben
0,4631 g Kohlendioxyd und
0,0818 g Wasser.

II. 0,2351 g Substanz gaben
0,6005 g Kohlendioxyd und
0,1115 g Wasser.

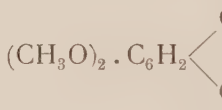
III. 0,2798 g Substanz gaben
12,25 ccm feuchten Stickstoff [2] bei 20° und
712 mm Barometerstand.

[1] Vergl. auch Seite 50.

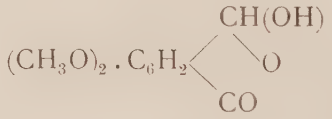
[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

| | Gefunden : | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| I. | II. | III. | $C_{18}H_{15}O_4N$ : |
| C 69,82 % | 69,68 % | — | 69,90 % |
| H 5,08 % | 5,23 % | — | 4,87 % |
| N — | — | 4,70 | 4,53 %. |

Wie die Analyse zeigt, ist ein Condensationsprodukt der erwarteten Zusammensetzung entstanden, indem je ein Molekül Opiansäure und Benzylcyanid unter Austritt eines Moleküls Wasser auf einander eingewirkt haben. Die Frage, ob die Opiansäure hier in ihrer normalen Form,

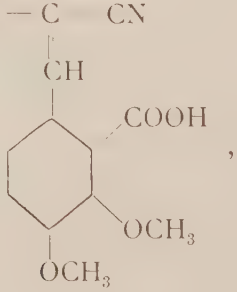


oder tautomer :



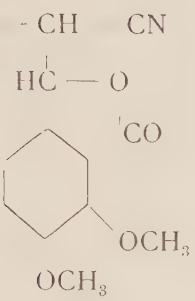
reagiert habe, ob also dem Condensationsprodukte die entsprechende Formel

I.



oder

II.



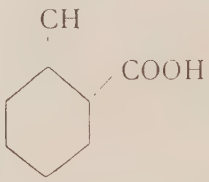
zukommt, wird durch die Thatsache, dass das Condensationsprodukt in der äquivalenten Menge kalter verdünnter Sodalösung, ja selbst Natriumbicarbonatlösung löslich ist, zu gunsten der Formel I entschieden.

Die Vermutung, welche zur Ausführung dieser Condensation Anlass gegeben hatte, dass nämlich bei Anwendung eines alkalischen Condensationsmittels die Opiansäure in der normalen Form reagieren würde, hatte sich also bestätigt.

Die Benennung einer Verbindung der Formel I bereitet einige Schwierigkeiten. Am zweckmässigsten dürfte sie als as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure zu bezeichnen sein.

Der obigen Formel nach enthält diese Säure eine doppelte Bindung; man konnte daher erwarten, dass sie in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung Brom zu addieren im stande wäre. Daraufhin angestellte Versuche ergaben jedoch, dass in jenen Lösungen keine Bromaddition eintrat. Mit Rücksicht auf den Befund bei den oben beschriebenen Produkten aus para-substituierten Aldehyden, insbesondere dem

aus Piperonal, welche gleichfalls keine Additionsfähigkeit für Brom aufzuweisen, war die Unfähigkeit der in Rede stehenden Säure, Brom zu addieren, nicht überraschend. Doch muss hervorgehoben werden, dass im vorliegenden Falle das Fehlen der Brom-Additionsfähigkeit nicht auf die Anwesenheit eines Parasubstituenten allein zurückzuführen ist, da nach Bistrzycki und Wrotnowski [1] die analoge Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Benzylcyanid,



in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroform-Lösung gleichfalls kein Brom addiert.

Erwähnt sei übrigens, dass einzelne Körper, die trotz ihrer doppelten Kohlenstoffbindung kein Brom zu addieren vermögen, bereits bekannt sind [2].

Eine Verbindung, die sehr schwer Brom addiert [3], ist die Benzalmalonsäure, $C_6H_5.CH = C<^{COOH}_{COOH}$. Ihre Entdecker, Claisen und Crismer [4] gaben an,

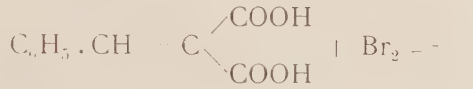
[1] Privatmitteilung.

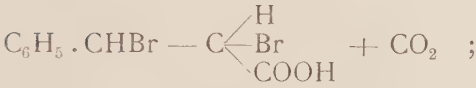
[2] Vergl. z. B. C. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 143, und Biltz, Liebig's Ann. **296**, 219.

[3] Stuart, Journ. of the Chemical Society **49**, 360.

[4] Liebig's Ann. **218**, 129.

dass Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nicht auf die freie Säure einwirke, dass dagegen beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von benzalmalonsaurem Natrium $\alpha$-Bromzimmtsäure gebildet werde. Man kann bei dieser Reaktion eine intermediäre Addition von 2 Bromatomen annehmen, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen :





$$C_6H_5 . CH = C\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + Br_2 =$$

$$C_6H_5 . CHBr - C\begin{cases} H \\ Br \\ COOH \end{cases} + CO_2 \quad ;$$

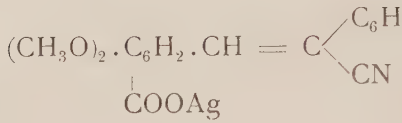
$$C_6H_5 . CHBr - CHBr . COOH =$$
$$C_6H_5 . CH = CBr . COOH + HBr \quad .$$

Es wurde daher versucht, auch die vorliegende Säure in Form ihres Natriumsalzes in wässriger Lösung durch Zusatz von Bromwasser zu bromieren, was indessen nicht gelang [1].

Um die Säurenatur der in Rede stehende Verbindung durch die Darstellung eines Salzes weiter zu beweisen, wurde sie in ihr Silbersalz übergeführt. Ihr Natriumsalz, das später gelegentlich erhalten und analysiert wurde, wird auf Seite 53 beschrieben.

[1] Dagegen lässt sich die eben erwähnte Verbindung aus Phtalaldehydsäure mit Benzylcyanid, in Soda gelöst, bromieren. (Privatmitteilung der Herren Bistrzycki und Wrotnowski.)

**as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsaures Silber, α-Form,**



Die Säure wurde in einer kleinen Menge heissen Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniakwasser gelöst. Nachdem der Überschuss von Ammoniak weggekocht und die Lösung erkaltet war, wurde durch Hinzufügen von Silbernitratlösung ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich beim schwachen Erwärmen zusammenballte. Er wurde gut ausgewaschen und zunächst im braunen Vakuumexsiccator [1], sodann bei 75° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

0,2191 g Substanz gaben
0,0563 g Silber.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4NAg$: |
|---|---|
| Ag 25,93 % | 25,71 %. |

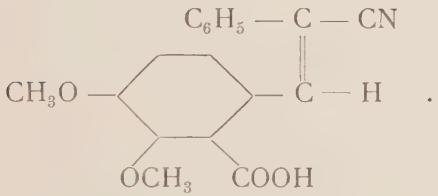
Das Silbersalz ist nicht sehr beständig gegen die Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes, durch welches es im Verlaufe mehrerer Stunden gebräunt wird. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich.

[1] Liebermann, d. D. chem. Ges. **21**, 2529.

Versuche, das entsprechende Kaliumsalz in reiner Form zu gewinnen, scheiterten an seiner grossen Löslichkeit in Wasser, ein Umstand, der mit Rücksicht auf später zu erwähnende Beobachtungen hier hervorgehoben werden muss.

Auch einige Versuche, aus dem Silbersalz und Methyljodid den zugehörigen Ester zu bereiten, blieben erfolglos.

**as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, β-Form,**




Die oben eingehend beschriebene Säure ist gleichzeitig ein Nitril. Es wurde nun der Wunsch rege, dieses Nitril zu verseifen, um so zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, von welcher man zwei stereoisomere, eine maleinoïde und eine fumaroïde Form, erwarten durfte. In dieser Absicht wurden zahlreiche Versuche angestellt. Aber weder Schwefelsäure noch Kalilauge in den verschiedensten Concentrationen, noch auch Salzsäure unter Druck vermochten das Nitril zu verseifen. Es wurde entweder nicht angegriffen, oder verschmierte völlig. Schwer oder gar nicht verseifbare Nitrile sind in letzter Zeit mehrfach aufgefunden worden. Besonders sei hier darauf hin-

gewiesen, dass nach Heyl und Victor Meyer[1] die Verseifung des Triphenylacrylsäurenitrils,

$$C_6H_5 - C - CN$$
$$C_6H_5 - C - C_6H_5 \quad ,$$

« die grössten Schwierigkeiten bietet ». Es waren aus demselben direkt nur Spuren der Säure zu erhalten, und erst bei 48-stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge ging es in das Amid über.

Schliesslich wurde noch das von Radziszewski[2] empfohlene Wasserstoffsuperoxyd zu einem Versuche verwendet, die Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure zum Amid zu verseifen. Nach den Angaben des Genannten erlaubt das Wassertoffsuperoxyd nämlich, Nitrile in alkalischer Lösung schnell und glatt in Amide überzuführen, und es war nicht zu befürchten, dass dieses milde Reagens eine Verschmierung der Säure herbeiführen würde.

Die Säure wurde in überschüssiger, verdünnter Kalilauge gelöst und mit käuflicher, technischer (Schwefelsäure enthaltender) Wasserstoffsuperoxydlösung so lange schnell versetzt, bis die Lösung eine rein eigelbe Farbe angenommen hatte. Nun fügte man sofort einen Überschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, wodurch ein deutlich krystallinischer Körper erhalten wurde. Verzögert man die Fällung auch nur kurze Zeit, so fällt ein zum

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 1799.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **18,** 355; vergl. auch Deinert, Journ. f. prakt. Chem. (2) **52,** 431.

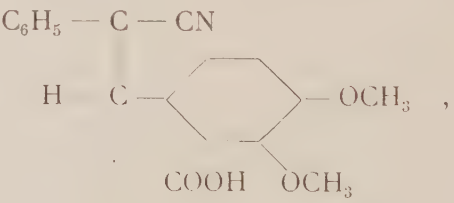
Teil verschmiertes Produkt aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren des Niederschlages aus verdünntem Alkohol erhält man eine Substanz, welche in ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem Schmelzpunkt (153°) wie auch in ihrer Zusammensetzung mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt, dennoch aber, wie gleich gezeigt werden soll, von demselben verschieden ist. Die Analyse der so dargestellten und bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

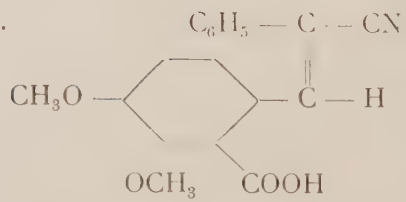
0,1862 g Substanz gaben
0,4758 g Kohlendioxyd und
0,0871 g Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4$: |
|---|---|
| C 69,71 % | 69,90 % |
| H 5,21 " | 4,87 ". |

Dass die vorliegende Substanz trotz ihrer grossen Ähnlichkeit mit der zuerst beschriebenen Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure doch von dieser verschieden ist, wurde zuerst an ihrem Kaliumsalz bemerkt. Während, wie schon erwähnt, das Kaliumsalz der ersten Säure in Wasser leicht löslich ist, ist das (später beschriebene) der hier entstandenen isomeren Säure wesentlich schwerer löslich. Nachdem diese Beobachtung gemacht worden war, wurden weitere Verschiedenheiten zwischen beiden Säuren gesucht und auch bald gefunden. Zunächst wurde festgestellt, dass die vorliegende Säure, welche wir im folgenden die $\beta$-Säure benennen wollen, zwar in Schwefelkohlenstoff- und Chloroformlösung ebensowenig Brom aufnimmt, wie die zuerst dargestellte,

die von nun an als die $\alpha$-Säure bezeichnet sei; doch besteht ein wesentlicher Unterschied in der Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in überschüssiger wässriger Sodalösung: während die $\alpha$-Säure unter diesen Bedingungen nicht verändert wird, liefert die $\beta$-Säure ein Dibromderivat (siehe unten). Eine mit völliger Sicherheit zutreffende Erklärung dieser sonderbaren Verhältnisse lässt sich noch nicht geben; doch dürfte die folgende stereochemische Begründung viel Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Gleichheit der Schmelzpunkte und der Lösungsverhältnisse spricht dagegen, dass die eine Säure ein Polymeres der andern sei. Vielmehr ist anzunehmen, dass zwischen beiden Säuren eine Stereoisomerie stattfindet und zwar in derselben Weise wie zwischen der Fumar- und der Maleïnsäure, oder der Zimmt- und der Allozimmtsäure, im Sinne der beiden folgenden Schemata:

I. 

II. 

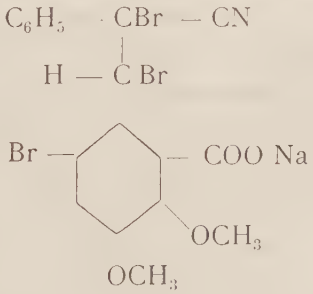
Wie nun Additionsreaktionen bei der Maleïn-

säure meist leichter verlaufen als bei der Fumarsäure, können auch bei der obigen $\alpha$- und der $\beta$-Säure Verschiedenheiten in der Additionsfähigkeit durch ihre räumliche Configuration bedingt sein. Aus einem später zu erwähnenden Grunde wird unter allem Vorbehalt der $\alpha$-Säure die Formel I, der $\beta$-Säure die Formel II zuerteilt.

Das Dibromderivat der $\beta$-Säure kann aber nicht als einfaches Additionsprodukt von der Formel

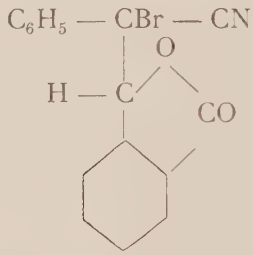
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5 - CBrCN \\ COOH(CH_3O)_2C_6H_2 - CBrH \end{array}$$

betrachtet werden, da es in Sodalösung unlöslich ist. Diese Thatsache erklärt sich einfach durch die Annahme, dass bei der Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung zunächst ein Bromatom in den Opiansäurerest getreten ist, während weitere 2 Bromatome sich an die doppelte Bindung addiert haben. In zweiter Phase ist dann das Natriumatom der Carboxylgruppe mit einem Bromatom im Sinne des folgenden Schemas ausgetreten, indem sich ein lactonartiger Körper bildete, der als Derivat der tautomeren Form der Opiansäure aufgefasst werden kann:



Damit ist die Unlöslichkeit des Dibromderivates in Sodalösung erklärt.

Im besten Einklange mit dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes stehen die Beobachtungen von Bistrzycki und Wrotnowski bei dem Condensationsprodukte aus Phtalaldehydsäure und Benzylcyanid, welches durch Brom in alkalischer Lösung in ein gleichfalls in Soda unlösliches Monobromderivat übergeführt wird, dem die Genannten folgende Formel zuschreiben :



Dass in das Opiansäurederivat zwei Bromatome eintreten, rührt augenscheinlich daher, dass der Opiansäurerest leicht ein Bromatom aufnimmt (gleich der Opiansäure selbst), während der Phtalaldehydsäurerest (wie die Säure selbst) nicht leicht bromierbar ist.

Noch bemerkenswerter ist das verschiedene Verhalten der $\alpha$- und der $\beta$-Säure beim kurzen Kochen mit verdünntem wässrigen Kali. Die $\alpha$-Säure wird dadurch nicht verändert; die $\beta$-Säure dagegen verliert dabei leicht ihren Stickstoff, indem sie in ein Gemisch von stickstofffreien Körpern übergeht, die sich leider nicht in reinem Zustande herstellen liessen, sodass

nicht entschieden werden konnte, ob dieser Vorgang in einer Verseifung der Cyangruppe, oder, was wahrscheinlicher ist, in einer Abspaltung von Cyanwasserstoff besteht. In jedem Falle scheint diese Reaktion darauf hinzudeuten, dass der $\beta$-Säure die Formel II zukommt. Letztere würde nicht nur die leichte Abspaltung von Cyanwasserstoffsäure erklären, sondern auch eine eventuelle Verseifung der Cyangruppe verständlicher erscheinen lassen als die Formel I (S. 36). Erinnert man sich nämlich, dass, wie erwähnt, das Triphenylacrylsäurenitril,

$$C_6H_5 — C — CN$$
$$C_6H_5 — \ddot{C} — C_6H_5 \quad ,$$

in welchem die Cyangruppe sozusagen « über » einem Benzolkern liegt, kaum verseifbar ist, so wird man es erklärlich finden, dass die analog gebaute $\alpha$-Säure der Formel I sich gleichfalls als der Verseifung unzugänglich erwiesen hat. Die Verseifbarkeit der $\beta$-Säure wird man dann darauf zurückführen, dass in ihr, wie die Formel II zeigt, die Cyangruppe « über » einem Wasserstoffatom liegt.

Ein fernerer Unterschied beider Säuren, der Übergang in verschiedene ihnen isomere Lactone, wird später besprochen werden.

Die eben entwickelte Auffassung betrachtet die $\alpha$- und die $\beta$-Säure als stereomere Stilbenderivate. Es sei deshalb darauf hingewiesen, dass bei andern Stilbenabkömmlingen bereits öfters Stereoisomerieen

beobachtet worden sind, so bei den zwei Tolandichloriden [1].

$$C_6H_5 . CCl = CCl . C_6H_5,$$

den zwei Di-o-chlortolandichloriden [2].

$$Cl . C_6H_4 . CCl = CCl . C_6H_4 . Cl,$$

den zwei o-Dinitrostilbenen [3],

$$NO_2 . CH_4 . CH = CH . C_6H_4 . NO_2,$$

und andern.

### Kaliumsalz der as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, β-Form,

$$\begin{array}{rl} C_6H_5 — & C — CN \\ (CH_3O)_2C_6H_2 — & C — H \quad . \\ & | \\ & COOK \end{array}$$

Erwärmt man die β-Säure mit etwas weniger als der äquivalenten Menge verdünnter Kalilauge und filtriert die ungelöst gebliebene Säure ab, so krystallisiert beim Erkalten des Filtrates das Kaliumsalz der β-Säure in prächtig glänzenden Blättchen aus.

[1] Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome u. s. w. Leipzig, 1887. Seite 22.

[2] Fox, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 655.

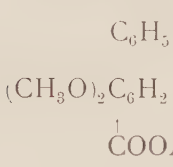
[3] Bischoff, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2073.

Die Analyse des im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Salzes ergab folgende Zahlen :

0,2785 g Substanz gaben
0,0703 g Kaliumsulfat.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{18}H_{14}NO_4K$ : |
|---|---|
| K 11,31 % | 11,24 %. |

**Silbersalz der as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, β-Form,**



Das Silbersalz der β-Säure wurde genau in der gleichen Weise dargestellt wie das der α-Säure; es bildet gleichfalls einen weissen Niederschlag, der sich von dem α-Isomeren durch seine grössere Beständigkeit am Lichte unterscheidet.

Analyse :

0,2164 g Substanz gaben
0,0553 g Silber.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{18}H_{14}NO_4Ag$ : |
|---|---|
| Ag 25,55 % | 25,71 %. |

**as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure-methylester, β-Form,**

$$\begin{array}{l} C_6H_3 - C - CN \\ (CH_3O)_2C_6H_2 - C - H \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad COOCH_3 \end{array} .$$

Schüttelt man das oben beschriebene Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer methylalkoholischen Lösung von Methyljodid, so wird es unter Abscheidung von Silberjodid rasch zersetzt. Das Filtrat von letzterem lässt bei vorsichtigem Zusatz von Wasser eine weisse Verbindung auskrystallisieren, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, schöne, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 106° bildet. Sie erwiesen sich als identisch mit einem Methylester, der schon vorher aus der α-Säure erhalten war, indem man die letztere (1 g) nach dem Verfahren von Emil Fischer und Speier [1] mit (8 ccm) einer 3-prozentigen methylalkoholischen Salzsäure ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kochte. Die so erhaltene, schwach rotbraune Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft und mit sehr verdünnter Sodalösung versetzt, um die etwa noch vorhandene freie Säure in Lösung zu halten. Der in ziemlich guter Ausbeute abgeschiedene Ester wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1150 und 3252.

so gleichfalls in Form langer Nadeln, die bei 106° schmolzen, gewonnen. Sie sind in mässig warmem Alkohol leicht löslich, leichter noch in Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger in Äther und unlöslich in Ligroïn.

Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

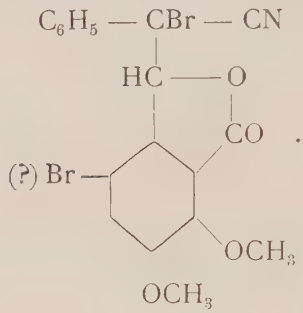
0,1884 g Substanz gaben
0,4854 g Kohlendioxyd und
0,0907 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_4$ : |
|---|---|
| C 70,28 % | 70,59 % |
| H 5,31 % | 5,26 %. |

Zur Erklärung der unerwarteten Bildungsweise dieses Esters der β-Form aus der α-Säure muss man annehmen, dass sich die letztere während der Reaktion in die β-Säure umgelagert hat. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch den direkten Versuch bewiesen : Selbst bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung geht die α-Säure zum grössten Teil in die β-Säure über. Wenn es sich aber um die Umwandlung von grösseren Mengen α- in β-Säure handelt, ist die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen.

Auch bei langem Stehen im zerstreuten Tageslicht verwandelt sich die α-Säure teilweise in die β-Säure.

**Bromopianyl-exo-brombenzylcyanid,**



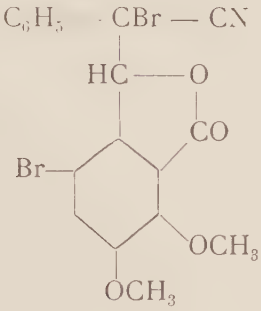

Löst man die $\beta$-Cyandimethoxystilbencarbonsäure in überschüssiger Sodalösung und fügt Bromwasser hinzu, so fällt ein flockiger Niederschlag aus. Da derselbe sich wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit in fast allen üblichen Lösungsmitteln nur schwer umkrystallisieren lässt, wurde er zur Analyse in der Art gereinigt, dass er in Äther gelöst und diese Lösung über Paraffin und Natronkalk verdunstet wurde. Dabei hinterblieb ein hellgelbes Pulver, welches scharf bei 114° schmolz und der Bestimmung seines Bromgehaltes (nach Carius) unterworfen wurde.

Analyse :

0,1236 g Substanz gaben
0,1002 g Silberbromid.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{18}H_{13}NBr_2O_4$ : |
|---|---|
| Br 34,47 % | 34,24 %. |

Wie die Analyse ergiebt, sind bei der Bromierung des Ausgangsmaterials zwei Bromatome eingetreten. Aus den oben (S. 37) entwickelten Gründen (besonders der Unlöslichkeit des Bromproduktes in Sodalösung) ist nicht anzunehmen, dass ein einfaches Bromadditionsprodukt entstanden ist, sondern die vorliegende Verbindung ist als ein Substitutionsprodukt zu betrachten :




Die Stellung der Bromatome ist hierbei nicht sicher bewiesen, jedoch sehr wahrscheinlich die des obigen Schemas. Für das Bromatom im Rest der Opiansäure ist dabei diejenige Stellung angenommen worden, welcher der kürzlich von Bistrzycki und Fink[1] bewiesenen Constitution der Bromopiansäure entspricht.

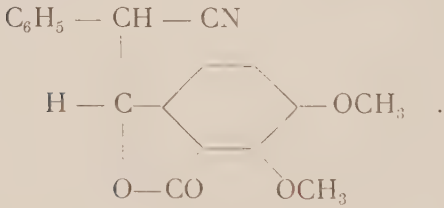
---

Wie schon erwähnt, lässt sich die *α*-Cyandimethoxystilbencarbonsäure in die *β*-Säure schon durch Kochen mit Alkohol umlagern. In dem Wunsche,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 930.

weitere Umlagerungsmittel zu finden, insbesondere solche, welche vielleicht eine Rückverwandlung der β-Säure in die α-Säure gestatten würden, wurde eine Reihe von Reagentien in ihrer Einwirkung auf die α- und die β-Säure untersucht, unter andern das Essigsäureanhydrid. Es zeigte sich in der That, dass das Essigsäureanhydrid auf beide Säuren einwirkte, jedoch nicht im Sinne einer stereochemischen Umlagerung, sondern indem es jede Säure in eine neue isomere Substanz überführte, die sich anscheinend von der tautomeren Form der Opiansäure ableitet.

**α-Opianylbenzylcyanid**,



Die zu Anfang der Arbeit beschriebene α-Säure wird auf dem Sandbade mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Zu der erkalteten Lösung giesst man viel kaltes Wasser, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Zweckmässig erneuert man das Wasser öfters, um die Zersetzung zu beschleunigen. Dabei scheidet sich ein fester Kuchen aus, welcher abfiltriert und mit verdünnter Sodalösung fein zerrieben wird. Das in Soda unlösliche (dagegen

in kalter verdünnter Kalilauge lösliche) Substanzpulver wird auf porösem Thon getrocknet und aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisiert. Analysen der bei 90° zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung :

I. 0,1890 g Substanz gaben
0,4876 g Kohlendioxyd und
0,0896 g Wasser.

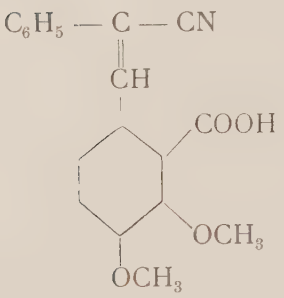
II. 0,1904 g Substanz gaben
0,4873 g Kohlendioxyd und
0,0875 g Wasser.

| | Gefunden : | | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$ : |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 70,21 % | 69,80 % | 69,90 % |
| H | 5,19 % | 5,09 % | 4,87 %. |

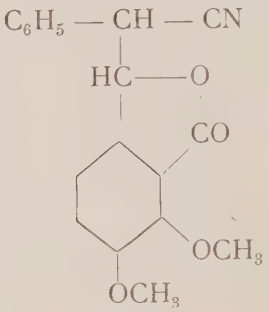
Den Analysen nach besitzt die vorliegende Substanz dieselbe prozentische Zusammensetzung wie der Körper, aus welchem sie hergestellt wurde. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung, welcher bei 136° liegt, und die physikalischen Löslichkeitsverhältnisse, die ähnlich denen des Ausgangsmaterials sind, machen es unwahrscheinlich, dass hier ein Polymeres der α-Säure entstanden sei. Es ist demnach Isomerie anzunehmen, die sich auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindung in Sodalösung leicht erklären lässt durch die Annahme, dass beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die α-Säure eine Atomverschiebung erfahren hat, welche zu einem Derivat der

tautomeren Opiansäureform geführt hat, wie es die folgenden Schemata veranschaulichen :

I.



II.



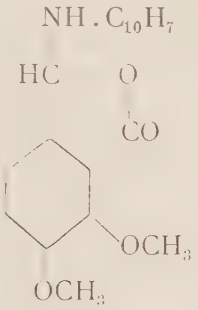
Entsprechend der Formel II ist die in Rede stehende Verbindung ein Lacton, das als Opianylbenzylcyanid [1] zu bezeichnen ist, und zwar ist sie, weil aus der α-Säure entstanden, auch mit dem Präfix α zu versehen.

Den umgekehrten Übergang einer Verbindung, die sich von der tautomeren Opiansäureformel ableitet, in eine Verbindung die der normalen Opiansäureformel entspricht, hat Liebermann [2] an den Alphylamiden der Opiansäure vielfach beobachtet, indem er z. B. feststellte, dass das Opiansäure-β-naphtylamid, welches, frisch dargestellt, in verdünnter Sodalösung unlöslich ist, beim Schütteln mit derselben allmählich

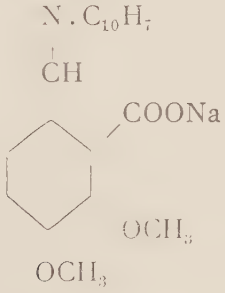
[1] Der Rest $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O$ ist von Bistrzycki (Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 2521) Opianyl genannt worden.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 175, 2030; **30,** 691.

in Lösung geht. Er nimmt an, dass das Naphtylamid anfänglich der Formel



entspricht und durch die Sodalösung in das Natriumsalz der isomeren Verbindung von der Formel



übergeführt wird. Fällt man die in Lösung gegangene Verbindung durch Zusatz von Essigsäure aus, so ist sie anfänglich (entsprechend ihrer Säurenatur) in Sodalösung löslich, geht aber bald zum grossen Teil in die isomere Lactonform zurück, indem sie wieder in Soda unlöslich wird.

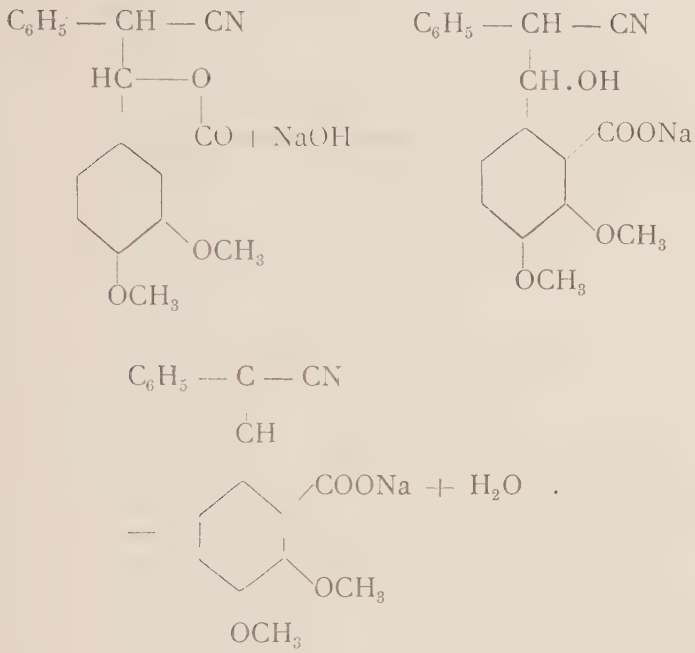
Diese Beobachtungen Liebermanns liessen

hoffen, dass es möglich sein würde, auch die vorliegende Substanz vom Schmelzpunkt 136° durch Einwirken von Alkali in die α-Säure vom Schmelzpunkt 153° zurückzuverwandeln. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Beim Aufkochen des Lactonkörpers mit verdünntem Alkali geht er in Lösung, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure die α-Säure vom Schmelzpunkt 153° ausgefällt wird. Dieselbe erwies sich nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem Verhalten gegen Brom und verseifende Agentien als durchaus identisch mit der ursprünglichen α-Säure. Zu aller Sicherheit wurde die so erhaltene Säure analysiert, wobei die erwarteten Zahlen gefunden wurden :

0,2013 g Substanz gaben
0,5147 g Kohlendioxyd und
0,0937 g Wasser.

| Gefunden : | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$ : |
|---|---|
| C 69,75 % | 69,90 % |
| H 5,17 " | 4,87 " |

Der Übergang des Opianylbenzylcyanids in die α-Säure ist leicht verständlich im Sinne der folgenden Gleichung :

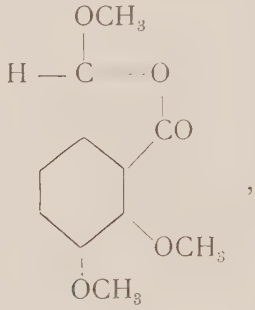


Es muss hervorgehoben werden, dass selbst bei strenger Innehaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen nicht immer das obige *α*-Lacton entsteht, sondern bisweilen das unten beschriebene vom Schmelzpunkt 157°.

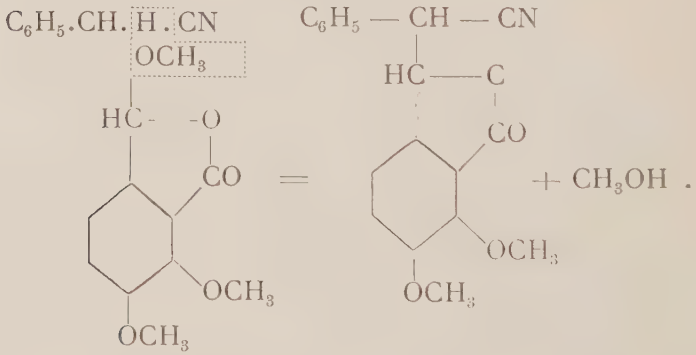
### Versuch zur Condensation von Opiansäure-pseudomethylester mit Benzylcyanid.

Das eben genannte *α*-Lacton kann, wenn die ihm zugeschriebene Constitutionsformel richtig ist, als ein Derivat der tautomeren Opiansäureform

aufgefasst werden. Es erschien daher wohl denkbar, dass der Opiansäurepseudomethylester,



der gleichfalls der tautomeren Form entspricht [1], sich mit Benzylcyanid condensieren könnte unter Bildung des beschriebenen Lactons (oder eines seiner Stereoisomeren — vergleiche später S. 54 und 59):



Die in der zu Anfang beschriebene Art vorgenommene Condensation ergab jedoch, dass auch hier nur das Natriumsalz der α-Cyandimethoxystilben-

[1] Wegscheider, Monatshefte f. Chem. **17**, 111.

carbonsäure (S. 25) gebildet wird, gerade so, als ob man an Stelle des Opiansäurepseudomethylesters die Opiansäure selbst verwandt hätte. Offenbar wird der äusserst leicht verseifbare Pseudoester[1] durch das Natriumäthylat zunächst verseift, und dann condensiert sich die gebildete Opiansäure in der schon beschriebenen Weise mit dem Benzylcyanid. Bei dieser Gelegenheit wurde das

**Natriumsalz der α-Säure,**

welches sich beim Stehen des Condensationsgemisches über Nacht in Form schneeweisser, mikroskopischer Nadeln ausgeschieden hatte, analysiert, nachdem es mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet worden war.

Analyse:

0,3654 g Substanz gaben
0,0783 g Natriumsulfat.

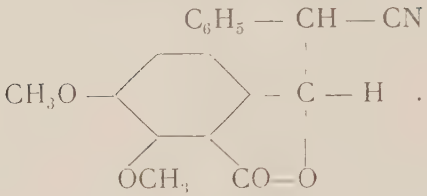
| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{14}NO_4Na$: |
|---|---|
| Na 6,96 % | 6,95 %. |

Die gewünschte Bildung eines Opianylbenzylcyanids aus dem Pseudoester war also nicht erfolgt.

Hier seien die Versuche erwähnt, die Opiansäure mit Benzylcyanid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit Eisessig und entwässertem Natriumacetat zu condensieren, wobei die Bildung des obigen (oder eines stereomeren) Lactons erwartet wurde. Diese Condensation trat indessen nicht ein.

[1] Liebermann und Kleemann, Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 882.

**β-Opianylbenzylcyanid,**



Ganz analog der α-Cyandimethoxystilbencarbonsäure lässt sich auch die aus dieser zu erhaltende β-Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter denselben Reaktionsbedingungen in ein isomeres Lacton überführen, das, entsprechend den oben gegebenen Auseinandersetzungen, als β-Opianylbenzylcyanid zu bezeichnen ist. Es charakterisiert sich gleichfalls als Lacton durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Sodalösung und seine Löslichkeit in kalter verdünnter Kalilauge. Die Verbindung kann sowohl aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn, wie auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Ihre physikalischen Löslichkeitsverhältnisse sind wieder ungefähr die gleichen wie die der zugehörigen β-Säure. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Das bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknete Lacton ergab bei den Analysen dieselben prozentischen Zahlen, wie die isomere β-Säure.

Analysen:

I. 0,2122 g Substanz gaben
0,5422 g Kohlendioxyd und
0,0994 g Wasser.

II. 0,1912 g Substanz gaben
0,4889 g Kohlendioxyd und
0,0881 g Wasser.

| | Gefunden: I. | II. | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$: |
|---|---|---|---|
| C | 69,71 % | 69,72 % | 69,90 % |
| H | 5,21 % | 5,13 % | 4,87 %. |

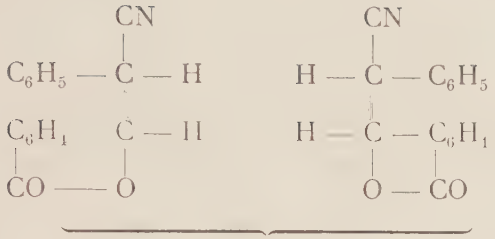
Statt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, lässt sich die β-Säure in das eben beschriebene β-Lacton auch schon durch zweistündiges Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandeln, eine Thatsache, die recht deutlich die Reaktion als eine desmotrope Atomverschiebung erscheinen lässt. Ferner ist die Bildung des β-Lactons öfters beobachtet worden bei längerem Kochen der α-Säure mit einer reichlichen Menge Essigsäureanhydrid, während bei kürzerem Kochen mit wenig Anhydrid zumeist das α-Lacton entsteht. Übrigens scheint auch die Beschaffenheit des Essigsäureanhydrids von verschiedenen Bezugsquellen auf die Art der Umwandlung der α-Säure (in α- oder β-Lacton) von Einfluss zu sein.

Recht interessant ist schliesslich die Beobachtung, dass das β-Lacton auch aus der α-Säure entsteht, wenn man die letztere etwa 2 Stunden in einem Ölbade auf 158-160° (Temperatur des Bades) erhitzt. Das auf diesem Wege dargestellte Lacton wurde aus Benzol umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und analysiert.

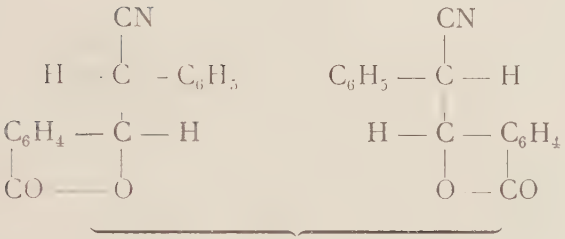
Die Analysen-Zahlen sind oben im Protokoll II angegeben.

Selbstverständlich wurde versucht, auch das β-Lacton durch Aufkochen mit verdünnter Kalilauge in die Säure, aus welcher es entstanden war, zurückzuverwandeln, wie das ja beim α-Lacton so leicht ausführbar gewesen war. In dieser Form misslang hier jedoch der Versuch, was sich leicht verstehen lässt: Sehr wahrscheinlich war die β-Säure entstanden, aber in statu nascendi durch das Alkali sofort in stickstofffreie Verbindungen übergeführt worden, was ja, wie angegeben, auch bei der fertigen β-Säure (im Gegensatz zur α-Säure) leicht eintritt. Dagegen liess sich das β-Lacton durch einiges Kochen mit Sodalösung in das Natriumsalz der β-Säure überführen, welche beim Ansäuern der Lösung ausfiel und sicher identificiert werden konnte.

Sehr interessant ist die Frage nach der Art der Isomerie zwischen dem α- und dem β-Lacton. Eine Stereoisomerie nach Art der zwischen der α- und β-Säure angenommenen, kann, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, für die Lactone nicht in Frage kommen, da ihnen ja die doppelte Bindung fehlt, auf welcher vermutlich die Stereoisomerie der Säuren beruht. Dagegen besitzen die Lactone zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche das Auftreten einer Stereoisomerie zwischen ihnen erklären können. Der Theorie nach könnten 4 stereoisomere Lactone und 2 racemische Formen existieren, wie es folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher statt des Radikals $(CH_3O)_2C_6H_2$ nur $C_6H_4$ gesetzt ist:

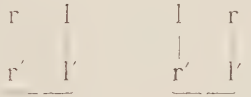


Racemie



Racemie

oder einfacher



Nachdem die beiden sehr wahrscheinlich stereoisomeren Lactone aufgefunden worden waren, wurde die Litteratur nach vergleichbaren Stereomerie-Fällen durchforscht, wobei gefunden wurde, dass bereits Chalanay und Knoevenagel [1] zu stereomeren Derivaten des Benzylcyanids gelangt waren. Bei der Condensation von Benzylcyanid mit Mandelsäure-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 294.

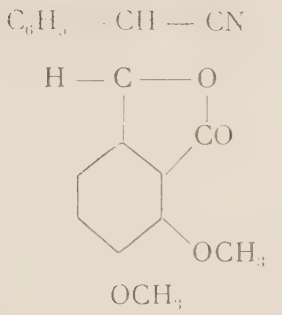
nitril hatten die Genannten ein Gemisch zweier stereomerer Diphenylbernsteinsäurenitrile erhalten:

$$C_6H_5CH_2CN + C_6H_5CH(OH)CN =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH & CN \\ | & \\ C_6H_5 - CH & CN \end{matrix} + H_2O \quad .$$

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol konnten sie beide Nitrile von einander trennen, indem dabei eines, das $\beta$-Nitril vom Schmelzpunkt 240°, ungelöst bleibt, während das andere, das $\alpha$-Nitril vom Schmelzpunkt 220°, in Lösung geht. Besonders interessant für den Vergleich mit den vorliegenden Lactonen ist die Umwandlung des $\alpha$-Nitrils in die $\beta$-Verbindung bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig oder Mineralsäuren. Beide Nitrile sind optisch inaktiv. Chalanay und Knoevenagel fassen eines der Nitrile als eine racemische Verbindung auf, das andere als einen der Mesoweinsäure entsprechenden Körper. Die in Aussicht gestellte eingehendere Untersuchung der Nitrile ist bisher leider nicht erschienen.

**γ-Opianylbenzylcyanid,**



Das β-Lacton vom Schmelzpunkt 157° kann, wie oben erwähnt, aus der α-Säure durch Erhitzen der letzteren über den Schmelzpunkt und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus Benzol erhalten werden. Überaus merkwürdig ist, dass, wenn man das Erhitzungsprodukt nicht aus Benzol, sondern aus Alkohol umkrystallisiert, ein anderes Lacton erhalten wird, welches bei 146° schmilzt und im Aussehen, sowie in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem α- und β-Lacton ähnelt. Auch dieses Lacton, welches als γ-Opianylbenzylcyanid bezeichnet werden soll, ist in verdünnter kalter Sodalösung unlöslich und besitzt die prozentische Zusammensetzung der beiden schon beschriebenen Lactone.

Analyse:

0,1956 g Substanz gaben
0,5011 g Kohlendioxyd und
0,0927 g Wasser.

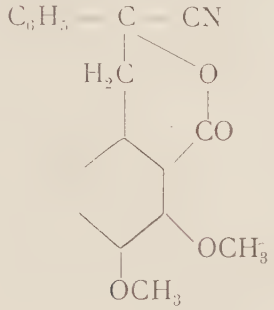
| Gefunden : | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$: |
|---|---|
| C 69,89 % | 69,90 % |
| H 5,26 % | 4,87 %. |

Man könnte meinen, dass dieses $\gamma$-Lacton kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch der beiden andern Lactone sei. Diese Vermutung wird dadurch widerlegt, dass das $\gamma$-Lacton durch Aufkochen mit verdünnter Kalilauge in das Salz einer isomeren $\gamma$-Säure übergeführt werden kann, welche von der $\alpha$- und der $\beta$-Säure verschieden ist, und welche auch auf anderm Wege erhalten worden ist.

Wenn die Constitution der drei beschriebenen Lactone der gegebenen Strukturformel entspricht, wäre zu erwarten, dass mindestens eines von ihnen die Ebene des polarisierten Lichtes ablenken würde [1], da ja, wie Seite 56 erwähnt, nur zwei inaktive (racemische) Formen möglich sind. Daher wurden Schwefelkohlenstofflösungen aller drei Lactone polarimetrisch untersucht. Es konnte indessen bei keiner derselben eine Einwirkung auf das polarisierte Licht wahrgenommen werden. Ein Versuch, diesen Befund zu erklären, kann nicht eher unternommen werden, als bis durch zukünftige Untersuchungen festgestellt

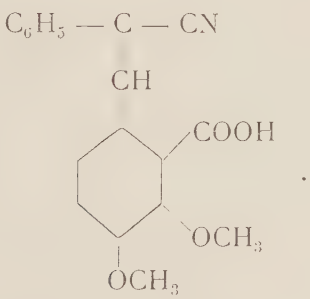
[1] Man könnte einwenden, dass die synthetische Bildung einer optisch-aktiven Substanz aus einem inaktiven Material von vornherein nicht zu erwarten wäre. Allein diese weit verbreitete, früher berechtigte Meinung kann nach Versuchen Emil Fischers (Liebig's Ann. **270**, 69) nicht mehr aufrecht erhalten werden. Letzterer hat gezeigt, dass unter gewissen Umständen optisch-aktive Verbindungen aus einer optisch inaktiven synthetisch erhalten werden können.

ist, dass die 3 Lactone thatsächlich die gleiche Struktur besitzen, wie es oben angenommen, jedoch nicht streng bewiesen worden ist. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass eines der Lactone ein $\delta$-Lacton von der Formel



wäre.

**as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, $\gamma$-Form,**



Löst man das obige $\gamma$-Lacton in kochender verdünnter Kalilauge und säuert die erhaltene Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, denselben Schmelzpunkt (146°) wie das

γ-Lacton besitzt, aber von diesem durch seine leichte Löslichkeit in kalter verdünnter Soda- sowie Natriumbicarbonatlösung scharf unterschieden ist, wodurch die Substanz als Säure charakterisiert ist.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung ergab, dass auch diese Säure die Zusammensetzung des Lactons, aus welchem sie entstanden ist, besitzt.

Analyse:

0,1359 g Substanz gaben
0,3484 g Kohlendioxyd und
0,0610 g Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$: |
|---|---|
| C 69,90 % | 69,90 % |
| H 5,00 % | 4,87 %. |

In dieser Säure, welche als as-Cyan-3,4-dimethoxystilben-2-carbonsäure, γ-Form, bezeichnet werden soll, liegt also ein drittes Isomeres der schon beschriebenen α- und β-Säure vor. Die γ-Säure unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren durch ihre bedeutend grössere Löslichkeit in Benzol und Toluol.

Dieselbe γ-Säure, welche aus dem γ-Lacton erhaltbar ist, lässt sich auch aus dem α-Lacton erhalten. Während das α-Lacton beim Umkrystallisieren aus Chloroform unter Ligroïn-Zusatz unverändert bleibt, geht es beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung des Körpers kurze Zeit aufkocht, in die γ-Säure über.

Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich die letztere in farblosen Nadeln aus, die wieder scharf bei 146° schmelzen und in kalter verdünnter Soda- sowie Natriumbicarbonatlösung löslich sind. Auch die auf diese Weise erhaltene Säure wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

Analyse:

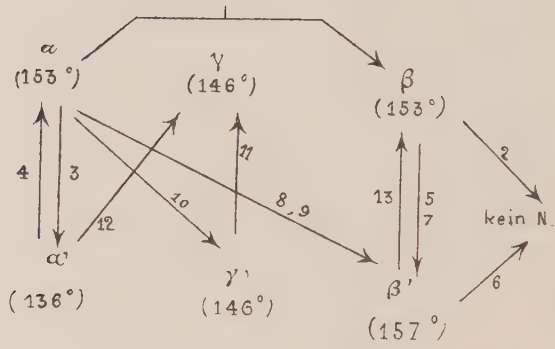
0,1463 g Substanz gaben
0,3742 g Kohlendioxyd und
0,0679 g Wasser.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$: |
|---|---|
| C 69,79 % | 69,90 % |
| H 5,13 % | 4,87 %. |

Die sterische Constitution dieser γ-Säure bleibt vorläufig rätselhaft. Die über die Stereoisomerie der Säuren oben entwickelte Ansicht lässt eine dritte stereoisomere Säure nicht zu. Dem gegenüber sei daran erinnert, dass auch bei der Zimmtsäure zahlreichere isomere labile Modifikationen aufgefunden [1] worden sind, als die stereochemische Theorie zulässt.

Die Beziehungen zwischen den beschriebenen drei Säuren und drei Lactonen lassen sich klar aus folgendem Diagramm ersehen:

[1] E. Erlenmeyer, sen., Liebig's, Ann. **287,** 1-25; vgl. A. Michaels, Journ. f. prakt. Chem. **54,** 107.




Mit $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ sind die drei Säuren bezeichnet, während unter $\alpha'$, $\beta'$ und $\gamma'$ die drei Lactone verstanden werden.

1. Mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Aufkochen.

2. Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge.

3. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn.

4. Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge und Krystallisieren aus Toluol.

5. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Krystallisieren aus Benzol, Chloroform-Ligroïn oder Alkohol.

6. Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge.

7. Erhitzen über den Schmelzpunkt und Krystallisieren aus Benzol, Chloroform-Ligroïn oder Alkohol.

8. Längeres Kochen mit viel Essigsäureanhydrid und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

9. Erhitzen über den Schmelzpunkt und Krystallisieren aus Benzol.

10. Erhitzen über den Schmelzpunkt und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

11. Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

12. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Aufkochen.

13. Kochen mit Sodalösung und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Es muss ganz besonders hervorgehoben werden, dass all die angegebenen Übergänge und Schmelzpunkte ausnahmslos nicht nur einmal, sondern wiederholt und zwar zumeist sehr oft beobachtet worden sind, so dass die beschriebenen Verbindungen beanspruchen dürfen, als einheitliche Individuen und nicht etwa als zufällig erhaltene Gemische zu gelten.

Trotzdem war es gewiss nicht überflüssig, die gemachten Beobachtungen durch solche an analogen Körpern zu stützen. Bei dem schon mehrfach erwähnten Condensationsprodukte aus Phtalaldehydsäure und Benzylcyanid waren entsprechende Untersuchungen leider nicht von dem gewünschten vollen Erfolge begleitet; deshalb wurde versucht, die Nitro- und die Bromopiansäure mit Benzylcyanid zu condensieren und die erhaltenen Verbindungen in analoger Weise zu verarbeiten wie das Condensationsprodukt (die $\alpha$-Säure) aus Opiansäure und Benzylcyanid.

### Versuch zur Condensation von Benzylcyanid mit Nitroopiansäure.

Liess man auf eine absolut-alkoholische Lösung von Nitroopiansäure und Benzylcyanid Natriumäthylat einwirken, so trat zwar eine sehr energische Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein, allein es gelang nicht, ein Condensationsprodukt in reiner Form zu isolieren. Sehr wahrscheinlich wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht nur eine Condensation, sondern auch eine Veränderung der Nitrogruppe herbeigeführt, wodurch unentwirrbare Substanzgemische entstanden. Es ist sehr wohl möglich, dass unter andern Bedingungen die Reaktion im gewünschten Sinne zu leiten ist; doch wurde von derartigen Versuchen Abstand genommen, da die Bromopiansäure mit Benzylcyanid leichter in Reaktion zu bringen war.

### Condensation von Benzylcyanid mit Bromopiansäure.

#### Brommekonin.

Eine Lösung von 6 g Bromopiansäure (1 Mol.) in 16 ccm absolutem Alkohol wurde zunächst mit einer Lösung von 1 g Natrium (2 Atome) in 20 ccm absolutem Alkohol, dann mit 2,4 g Benzylcyanid (1 Mol.) versetzt. Die Reaktion verläuft viel träger als bei der Anwendung von Opiansäure und zwar ohne bemerkbare Wärmeentwicklung. Selbst nach

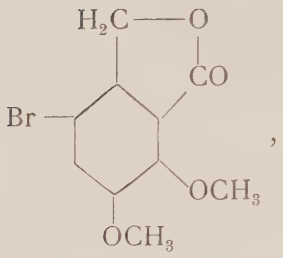
12-stündigem Stehen des Reaktionsgemisches trübt sich die Lösung bei Zusatz von Wasser infolge der Ausscheidung einer beträchtlichen Menge von unverändertem Benzylcyanid. Es wurde, unbekümmert um diese Ausscheidung, Salzsäure hinzugegeben, wodurch ein weisser Körper in Form eines festen Kuchens ausgeschieden wurde. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und mit verdünnter Sodalösung zerrieben, wobei er nur teilweise in Lösung ging. Der in Soda unlösliche Teil wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wodurch er in gut ausgebildeten Nadeln erhalten wurde. Dieselben enthalten keinen Stickstoff, wohl aber Brom und schmelzen bei 171°. Sie lieferten nach dem Trocknen bei 100° bei den Analysen folgende Zahlen :

I. 0,1896 g Substanz gaben
0,3051 g Kohlendioxyd und
0,6029 g Wasser.

II. 0,2620 g Substanz gaben
0,1787 g Silberbromid (nach Carius).

| | Gefunden : | | Berechnet für $C_{10}H_9O_4Br$ : |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 43,88 % | — | 43,96 % |
| H | 3,68 % | — | 3,30 % |
| Br | — | 29,00 % | 29,30 %. |

Den Analysen zufolge besitzt die vorliegende Verbindung die Zusammensetzung des Brommekonins,



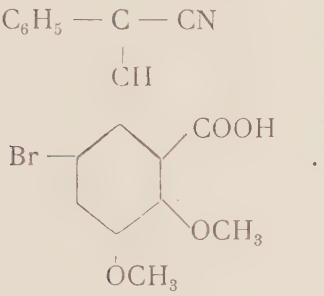

,

das bereits von Anderson[1] und später von Salomon[2] dargestellt worden ist. Der beobachtete Schmelzpunkt (171°) liegt zwischen den von den beiden genannten Autoren angegebenen: 167° (Anderson) und 176-177° (Salomon).

Die Entstehung des Brommekonins aus der Bromopiansäure bei der Einwirkung von Natriumäthylat ist nicht überraschend, wenn man sich der Thatsache erinnert, dass nach Matthiesen und Forster[3] die Opiansäure beim Erwärmen mit concentrierter Kalilauge nach Art der meisten Aldehyde einerseits zu Mekonin reduziert, anderseits zu Hemipinsäure oxydiert wird. Mit Rücksicht hierauf wurde in dem Condensationsgemisch der Bromopiansäure auch auf Bromhemipinsäure gefahndet, allein ohne Erfolg.

[1] Liebig's Ann. **98,** 48.
[2] Ber. **20,** 888.
[3] Liebig's, Ann. Splbd. **1,** 332.

**as-Cyan-3,4-dimethoxy-6-bromstilben-2-carbonsäure,**



Der Teil des Reaktionsproduktes aus der eben beschriebenen Condensation, welcher beim Zerreiben mit Sodalösung in Lösung gegangen war, wurde durch Zusatz von Salzsäure zur Ausscheidung gebracht, abfiltriert, gut ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Toluol umkrystallisiert. Die Ausscheidung der Substanz erfolgte dabei nicht sofort beim Erkalten des Toluols, sondern erst nach mehrtägigem (bis 14-tägigem) Stehen, dann allerdings in prachtvoll ausgebildeten Krystallen.

Die Verbindung enthält Stickstoff und Brom; sie wurde bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

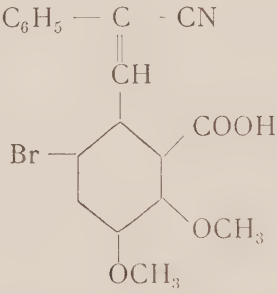
Analysen:

I. 0,2446 g Substanz gaben
0,4982 g Kohlendioxyd und
0,0857 g Wasser.

II. 0,2810 g Substanz gaben
10,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
716 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{14}NBrO_4$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 55,56 % | — | 55,67 % |
| H | 3,83 % | — | 3,61 % |
| Br | — | 3,81 % | 3,59 %. |

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht also dem erwarteten Condensationsprodukte, das analog der α-Säure aus Opiansäure und Benzylcyanid ist und folgende Formel besitzt:




Dieses Bromprodukt ist in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme leicht löslich; in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich schon in der Kälte; dagegen ist es in Äther und Ligroïn fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Die Substanz wird, entsprechend ihrer Säurenatur, schon von kalter Natriumbicarbonatlösung mit Leichtigkeit aufgenommen. Sie addiert, in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, kein Brom.

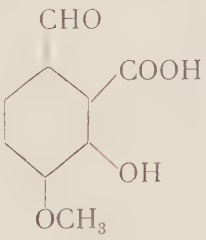
Die Ausbeute, in welcher dieses Condensationsprodukt erhalten wird, ist leider durch die gleichzeitige Bildung von Brommekonin sehr beeinträchtigt;

sie ist schwankend, kann aber als im Durchschnitt gleich der Hälfte der theoretisch möglichen Ausbeute angenommen werden.

Versuche, diese bromierte Säure gleich der nicht bromierten α-Säure (aus Opiansäure und Benzylcyanid) in isomere Lactone oder eine isomere Säure umzuwandeln, hatte leider nicht den gewünschten Erfolg. Allerdings schienen auch hier ähnliche Umwandlungen auf verschiedenen Wegen möglich; allein die erhaltenen Produkte lieferten nicht brauchbare Analysenzahlen. Mangel an Material zwang dazu, die Untersuchung in dieser Richtung vorläufig aufzugeben.

### Condensation von Benzylcyanid mit Methylnoropiansäure

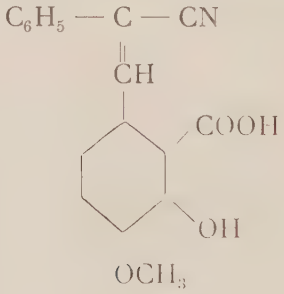
Zum Schluss sei ein Versuch erwähnt, die Methylnoropiansäure,




,

mit Benzylcyanid zu condensieren, weil dabei die interessante Beobachtung gemacht wurde, dass sich diese Condensation unter Umständen auch in wässrig-alkoholischer Lösung vollzieht. Versucht man nämlich, die Condensation der Methylnoropiansäure ganz so

auszuführen wie die der Opiansäure, so scheidet sich auf Zusatz des Natriumäthylats das in absolut-alkoholischer Lösung unlösliche Natriumsalz der Methylnoropiansäure aus, ohne dass eine weitere Reaktion erfolgt; giebt man dann aber vorsichtig so viel Wasser hinzu, dass eben eine klare Lösung eintritt, so vollzieht sich die gewünschte Condensation, allerdings nur langsam, im Laufe von 48 Stunden. Das gebildete Condensationsprodukt wurde durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert; es schmilzt bei 171°. Mit Eisenchlorid färbt sich der Körper in wässrig-alkoholischer Lösung blau, ähnlich der Methylnoropiansäure selbst. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge Substanz leider nicht hin; doch ist wohl kein Zweifel, dass hier eine dem Opiansäurederivat analoge Säure von der Formel




entstanden ist.

# Lebenslauf.

Am 10. Dezember 1870 wurde ich, Erwin Stelling, zu Kopenhagen als Sohn des Fabrikanten Anton Stelling und seiner Ehefrau Emma, geb. Schetelig, geboren. Ich gehöre der evangelisch-lutherischen Confession an. Nach vorhergegangenem Privatunterricht erhielt ich meine Schulbildung in « Hauch's Latin og Realskole » in Kopenhagen, in deren zweite Klasse ich im Jahre 1879 eintrat. Im Jahre 1889 verliess ich die Schule, um noch ein Jahr Privatunterricht speziell in Mathematik und Physik zu geniessen. Im Herbste 1890 wurde ich an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin als Studierender immatrikuliert, bestand daselbst 1893 die Vorprüfung zum technischen Diplomexamen und setzte dort das Studium der Chemie mit einer Unterbrechung durch den Militärdienst bis zum Herbste 1896 fort. Dann folgte ich Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki an die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich nach einem weiteren Studium von vier Semestern am 18. Juli 1898 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Ich hörte Vorlesungen oder besuchte praktische Übungen bei den Herren

Bistrzycki, Consentius (†), Hartmann, Hertzer, Hirschwald, Hörmann, Jurisch, von Knorre, Koch, Liebermann, Paalzow, Rüdorff, Vogel, Weeren, Witt in Berlin,

Baumhauer, Bistrzycki, von Kowalski, Thomas-Mamert in Freiburg in der Schweiz.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.